

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 j, 11/20

C 07 d, 1/14

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

12 g, 11/20

12 o, 5/05

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2159 346

Aktenzeichen: P 21 59 346.4

Anmeldetag: 30. November 1971

Offenlegungstag: 8. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

2. Dezember 1970

2. Dezember 1970

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

94269

94366

54

Bezeichnung:

Neue Silberkatalysatoren, sowie deren Herstellung und Verwendung, insbesondere bei der Herstellung von Äthylenoxid

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Shell Internationale Research Maatschappij N. V.,  
Den Haag (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dr.-Chem. Dr. phil.; Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;  
Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Nielsen, Robert Peter, Houston, Tex. (V. St. A.)

DT 2159 346

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG  
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS  
DIPL.-PHYS. DR. JÜRGEN SCHIRDEWAHN  
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 23, 20. NOV. 1971  
CLEMENSSTRASSE 30  
TELEFON 345087  
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN  
TELEX 5-29688

2159346

P 2731 C (J/Zck/gs)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.,  
Den Haag, Niederlande

---

"Neue Silberkatalysatoren sowie deren Herstellung und  
Verwendung, insbesondere bei der Herstellung von Äthylenoxyd"

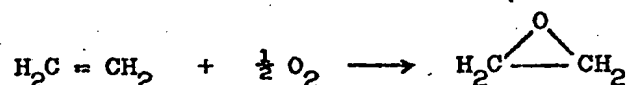
---

Priorität: 2. Dezember 1970 - V.St.A. - Anmeldenummer: 94 269  
2. Dezember 1970 - V.St.A. - Anmeldenummer: 94 366

---

209824/0978

Die Erfindung betrifft neue Silberkatalysatoren, sowie ein für deren Herstellung geeignetes Verfahren, und chemische Reaktionsverfahren mit Verwendung der erfindungsgemässen Silberkatalysatoren, insbesondere Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxyd durch direkte Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff. Diese Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Bekanntlich treten ausser dieser gewünschten Reaktion auch immer Nebenreaktionen auf. Die wichtigste ist die Reaktion nach der Gleichung:



Diese Umsetzung kann man "vollständige Verbrennung" nennen. Um die vollständige Verbrennung nach Möglichkeit zu unterdrücken, ist es notwendig, die Reaktionsbedingungen sorgfältig zu wählen. Insbesondere soll das gasförmige Reaktionsgemisch zum grössten Teil aus Verdünnungsmitteln zusammengesetzt sein, so dass der Gehalt an den Reaktionskomponenten verhältnismässig niedrig ist, während weiterhin das in die Reaktionszone geführte Äthylen nur partiell umgesetzt werden darf. Dies bringt mit sich, dass nichtumgewandeltes Äthylen rezirkuliert werden soll, wenn man unzulässig grosse Verluste dieses Materials vermeiden will. Es erübrigt sich natürlich, dass man das zu rezirkulierende Äthylen zunächst in mehr oder weniger reinem Zustand isoliert. Nachdem das gewünschte Produkt, Äthylenoxyd, und gegebenenfalls auch das weniger gewünschte aber unvermeidliche Nebenprodukt, Kohlendioxyd, durch Absorption aus dem Gasgemisch, das die Reaktionszone durchlaufen hat, entfernt sind, kann das verbleibende Gemisch als solches zur Reaktionszone zurückgeführt werden. Ausser nichtumgewandeltem Ausgangsmaterial enthält dieses Gemisch auch eine grosse Menge an Verdünnungsmitteln, aber, wie bereits erwähnt wurde, ist das Vorhandensein von Verdünnungs-

mitteln in der Reaktionszone sowieso in jedem Fall notwendig.  
Bei allen bis jetzt entwickelten wirtschaftlich lohnenden Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxyd durch Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff werden denn auch Zirkulationssysteme angewandt.

Solches Zirkulationssystem umfasst eine Reaktionszone, die einen Katalysator enthält und in welche ein gasförmiges Gemisch von Äthylen, Sauerstoff und inerten Gasen geführt wird. Das gebildete Äthylenoxyd wird durch Absorption mit Wasser aus dem Gasgemisch gewonnen, das die Reaktionszone verlässt. Dem verbleibenden Gas wird frisches Äthylen und frischer Sauerstoff enthaltendes Gas beigegeben; das ganze Gemisch wird anschliessend zur Reaktionszone zurückgeführt.

In der Praxis werden die Beschickungsströme, die in das Zirkulationssystem eingeführt werden, nie aus Äthylen und Sauerstoff mit einem 100%igen Reinheitsgrad bestehen können. Es sind immer Verunreinigungen darin anwesend. Ausserdem ist es in manchen Fällen vorteilhaft, absichtlich geringfügige Mengen von sich nicht an der Reaktion beteiligenden Stoffen zuzufügen. Weiter nimmt das Zirkulationsgas die im System selbst anfallenden Nebenprodukte auf, das sind insbesondere Kohlendioxyd und Wasser. Es versteht sich, dass während des ununterbrochenen Betriebs die Zusammensetzung des zirkulierenden Gases nur dann an allen Stellen im System durchschnittlich konstant bleiben kann, wenn durchschnittlich pro Zeiteinheit genau soviel Grammstoffe jedes Elementes aus dem System entfernt werden wie ihm pro Zeiteinheit zugeführt werden.

Bei der Absorption, die bezweckt, das Äthylenoxyd aus dem Reaktionsgemisch zu gewinnen, werden auch grössere oder kleinere Mengen anderer Komponenten des Reaktionsgemisches absorbiert und

209824/0976

BAD ORIGINAL

aus dem System entfernt. Weiter werden bestimmte Mengen der verschiedenen Stoffe durch undichte Stellen aus dem Zirkulationssystem verschwinden. Um zu verhindern, dass die Menge an Verdünnungsmitteln in der Reaktionszone unbegrenzt zunimmt, ist es aber notwendig, dass ein Teil des zirkulierenden Gasstromes durch Abblasen aus dem Zirkulationssystem entfernt wird.

Als Sauerstoff enthaltendes Beschickungsgas, das in das Zirkulationssystem eingeführt wird, kann grundsätzlich jedes Gasgemisch verwendet werden, das ausser Sauerstoff nur Inertgase enthält. Offenbar hat man aber in der industriellen Praxis als Sauerstoff enthaltendes Beschickungsgas immer nur entweder Luft oder aber technischen Sauerstoff mit hohem Reinheitsgrad verwendet. Verfahren vom ersten Typ werden nachstehend als "Luftverfahren" und Verfahren vom letzten Typ als "Sauerstoffverfahren" bezeichnet werden.

Bei den Luftverfahren werden für jedes Molekül Sauerstoff etwa 4 Moleküle Stickstoff in das Zirkulationssystem eingeleitet. Sonstige Luftkomponenten sind vom praktischen Gesichtspunkt aus vernachlässigbar. Dies gilt in der Regel auch für die Stoffe, welche zusammen mit Äthylen dem Zirkulationssystem zugeführt werden. Es darf daher im allgemeinen bei der Betrachtung von Luftverfahren angenommen werden, dass das Verdünnungsmaterial in der Reaktionszone ausschliesslich aus dem von aussen zugeführten Stickstoff und dem als Nebenprodukt in der Reaktionszone gebildeten Kohlendioxyd zusammengesetzt ist. Da fortwährend solch eine grosse Stickstoffmenge zusammen mit dem erforderlichen Sauerstoff ins System eingeleitet wird, ist es natürlich notwendig, dass zur Ausgleichung auch ein verhältnismässig umfangreicher Strom abgeblasen wird. Dadurch wird dann in den meisten Fällen auch der Kohlendioxydgehalt in genügender Weise beschränkt. Es geht aber unvermeidlich eine

nicht unbedeutende Menge an unumgewandeltem Äthylen verloren, es sei denn, dass man, wie in den meisten Fällen geschieht, den Abblasestrom nicht einfach zur Atmosphäre entweichen lässt, sondern ihn durch eine zweite Reaktionszone und anschliessend durch eine zweite Absorptionszone führt, um das Äthylen, das sonst völlig verloren ginge, noch soviel wie möglich in Äthylenoxyd umzusetzen.

Der grosse Vorteil des Sauerstoffverfahrens gegenüber dem Luftverfahren ist, dass eine viel kleinere Menge an inertem Material gleichzeitig mit dem Sauerstoff in das Zirkulationssystem gebracht wird, so dass der Gasstrom, der aus dem Zirkulationssystem abgeblasen werden soll, um die Zusammensetzung des Zirkulationsgases überall im System im Laufe der Zeit durchschnittlich konstant zu halten, verhältnismässig klein ist. Wenn man von dem Gasgemisch, das aus dem Zirkulationssystem entfernt wird, weiter keinen Gebrauch macht, sondern es als Abfallprodukt betrachtet, ist trotzdem die Menge an unumgewandeltem Äthylen, die auf diese Weise verloren geht, praktisch vollkommen vernachlässigbar. Als Nachteil des Sauerstoffverfahrens steht demgegenüber, dass eine Investition für extra Apparatur erforderlich ist, und dass während des Betriebs ein Extrakostenaufwand entsteht, weil der erforderliche konzentrierte Sauerstoff der Luft entnommen werden soll. Es ist daher jetzt nicht nur für das Äthylen, sondern auch für den Sauerstoff von Bedeutung, dass durch die Rezirkulation Verluste von dem, was nicht umgesetzt worden ist, vermieden werden.

Beim Sauerstoffverfahren ist, anders als beim Luftverfahren, der Abblasestrom, der jetzt verhältnismässig soviel kleiner ist, in der Regel unzureichend, um das als Nebenprodukt angefallene Kohlendioxyd in ausreichendem Ausmass aus dem

Zirkulationssystem zu entfernen, so dass eine zusätzliche Absorptionsvorrichtung zu diesem Zweck erforderlich ist. Das Auswaschen von Kohlendioxyd kann natürlich im Sauerstoffverfahren unterbleiben, wenn man will, dass das Verdünnungsgas in der Reaktionszone vorwiegend aus Kohlendioxyd bestehen wird, wie dies in einigen Veröffentlichungen beschrieben worden ist, aber in der Praxis wird anscheinend immer ein Teil des im Zirkulationsstrom vorhandenen Kohlendioxyds in einer Sondervorrichtung entfernt.

Sowohl beim Sauerstoffverfahren wie beim Luftverfahren ist es allgemein üblich, dass man Silberkatalysatoren, d.h. Katalysatoren, die im wesentlichen aus metallischem Silber auf einem geeigneten Trägermaterial zusammengesetzt sind, verwendet. Obwohl in der Literatur Mitteilungen bezüglich Fließbettverfahren zu finden sind, sind anscheinend in der industriellen Praxis immer nur Festbettverfahren verwendet worden.

Es ist sowohl beim Sauerstoffverfahren wie beim Luftverfahren allgemein üblich, dem Reaktionsgemisch Modifizierungsmittel zuzufügen, um stellenweise Überhitzung der Katalysatoroberfläche (sogenannte "hot spots") zu verhindern. Als Modifizierungsmittel (auch oft Inhibitoren genannt) werden in der Praxis besonders 1,2-Dichloräthan (Äthylenchlorid) und hochchloriertes Diphenyl, insbesondere das im Handel erhältliche Produkt "Aroclor", angewandt.

Die inerten Gase im Gasgemisch, das in die Reaktionszone eintritt, sind Nebenprodukte der Umsetzung, insbesondere Kohlendioxyd und Wasser, sofern sie nicht durch Auswaschen entfernt sind, sowie die Stoffe, welche ausser Äthylen und Sauerstoff regelmässig dem Zirkulationssystem zugeführt werden. Das Verhältnis dieser letztgenannten Stoffe in der Reaktionszone ist



annähernd dem Verhältnis im gesamten Beschickungsgas, welches dem System zugeführt wird, gleichzusetzen.

Aus der Literatur sind Sauerstoffverfahren bekannt, bei denen dem Zirkulationssystem nicht nur zwei Gasströme mit konstant gehaltener Zusammensetzung zugeführt werden, von denen der erste einen hohen Sauerstoffgehalt und der zweite einen hohen Äthylengehalt aufweist, sondern ausserdem, entweder gesondert oder mit dem Sauerstoffstrom und/oder Äthylenstrom vermischt, ein dritter Gasstrom, der sich aus einem inerten Gas zusammensetzt. Dadurch wird die Zusammensetzung der in die Reaktionszone eintretenden Gasgemische modifiziert im Vergleich mit der Zusammensetzung, die sich ergeben würde, wenn als inerte Gase ausschliesslich die Verunreinigungen im Sauerstoffstrom und Äthylenstrom ins System geführt würden. Es versteht sich, dass eine wesentliche Beeinflussung der Zusammensetzung des Verdünnungsgases in der Reaktionszone auf diese Weise nur möglich ist, wenn die Menge des extra zugeführten inerten Materials nicht vernachlässigbar ist hinsichtlich der Mengen der Verunreinigungen, die zusammen mit dem frischen Sauerstoffstrom und dem frischen Äthylenstrom ins System gebracht werden. Dies bedeutet, dass die Zufuhr von extra inertem Material beim Luftverfahren keinen Sinn hat, weil die Stickstoffmenge, die dann zusammen mit dem Sauerstoff dem System zugeführt wird, viel zu umfangreich ist, nämlich etwa das Vierfache der Menge des zugeführten Sauerstoffes. Die praktische Möglichkeit, die Zusammensetzung des Verdünnungsgases durch die Zufuhr von extra inertem Material zu ändern, ergibt sich also erst bei der Anwendung von Äthylen und Sauerstoff mit hohem Reinheitsgrad.

Wenn man die Zusammensetzung des Verdünnungsgases variiert, kann dies etwa zur Folge haben, dass der Umsatzprozentsatz von Äthylen und Sauerstoff pro Durchgang durch die Reaktionszone

beeinflusst wird. Auch kann die Selektivität der Umsetzung (Mol.-% gebildetes Äthylenoxyd bezogen auf umgewandeltes Äthylen oder umgewandelten Sauerstoff) geändert werden. Ausserdem kann aber eine Wirkung eintreten, wie sie durch die Figur 4 auf Seite 119 in Band 5 der Encyclopaedia of Chemical Technology, ausgegeben unter der Schriftleitung von Raymond E. Kirk und Donald F. Othmer (erste Ausgabe, 1950), illustriert wird. In dieser Figur wird dargestellt, wie die Begrenzung der Entflammungszone bei einer gegebenen Temperatur (in diesem Falle  $300^{\circ}\text{C}$ ) sich ändert, insbesondere wie sich die Entflammungsgrenze auf der rechten Seite verlagert, wenn man als das Verdünnungsmaterial in der Reaktionszone von reinem Stickstoff auf reines Kohlendioxyd umschaltet. Es handelt sich dabei um die einzigen Komponenten des Verdünnungsmaterials, die beim damals noch allgemein üblichen Luftverfahren von Bedeutung sind, aber es liegt auf der Hand, dass auch beim Sauerstoffverfahren, bei dem weitaus mehr Variationsmöglichkeiten bestehen, die Lage der Entflammungsgrenze von der Zusammensetzung des Verdünnungsgases abhängen muss.

Die genannte Figur 4 zeigt, dass die Entflammungszone eine Spitze besitzt, während sich unter dieser Spitze zur Seite der Entflammungszone zwei Gebiete befinden, wo die Umsetzung unter Kontrolle zu halten ist, und welche somit für industrielle Anwendung in Betracht kommen, nämlich ein Gebiet mit hohem Molverhältnis von Sauerstoff zu Äthylen (der Streifen auf der linken Seite in Fig. 4) und ein Gebiet mit niedrigem Molverhältnis von Sauerstoff zu Äthylen (der Streifen auf der rechten Seite in Fig. 4). Für industrielle Verfahren kann natürlich grundsätzlich auch das Gebiet oberhalb der Spitze der Entflammungszone benutzt werden. Studiert man die Beispiele in Patentschriften älteren Datums, so zeigt sich in der Regel, dass man die Reaktion

209824/0976

BAD ORIGINAL

tatsächlich im Spitzengebiet hat verlaufen lassen, d.h. mit einer sehr grossen Menge an Verdünnungsmaterial. Anders verhält sich zum Beispiel die Sache in der deutschen Patentschrift 1 075 585. Als ein wesentliches Kennzeichen des darin beschriebenen Verfahrens wird erwähnt, dass das Molverhältnis von Äthylen zu Sauerstoff grösser ist als 1. Gemäss Anspruch 2 liegt dieses Molverhältnis zwischen 1,3 und 3, während gemäss Anspruch 3 das Gas, das in die Reaktionszone eintritt, 10-20 Mol.-% Äthylen enthält. Eine Kombination der Bedingungen gemäss den Ansprüchen 2 und 3 bedeutet, dass die Umsetzung auf einem Gebiet unterhalb der Spitze der Entflammungszone und zwar insbesondere auf dem Streifen auf der rechten Seite der Figur 4, wo Äthylen also in Überschuss vorhanden ist, basiert.

Als extra hinzuzufügendes inertes Material wird in der belgischen Patentschrift 600 422 Stickstoff oder Luft genannt. Dadurch wird das Molverhältnis von Argon zu Stickstoff herabgesetzt. In der amerikanischen Patentschrift 2 653 952 wird die Extrazuführung von Helium empfohlen, und zwar in solcher Menge, dass Helium zur Hauptkomponente des Verdünnungsmaterials in der Reaktionszone wird. Dies erscheint übrigens in wirtschaftlicher Hinsicht wenig vorteilhaft wegen der unvermeidlichen Verluste an Helium, einem sehr kostspieligen Material, und der teuren Anlagen, die nötig sind, um die Verluste noch möglichst einzuschränken. Als günstiger Effekt wird erwähnt, dass eine höhere Umsetzung des Äthylens pro Durchgang pro Volumeneinheit des Katalysators erhalten wird. Über die Selektivität wird nichts ausgesagt, aber es ist wohl anzunehmen, dass in dieser Hinsicht keine starke Änderung festgestellt wurde. Bevorzugt werden solche niedrigen Gehalte an Äthylen und Sauerstoff im Gas, das in die Reaktionszone eintritt, dass die Operationen im Gebiet oberhalb der Spitze

des Entflammungsgebietes erfolgen. Eine Verschiebung der Entflammungsgrenze spielt dann natürlich keine Rolle. Dies ist jedoch wohl von Bedeutung bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, auf das sich die belgische Patentschrift 600 422 bezieht, wobei der Äthylengehalt im Gasgemisch, das in die Reaktionszone eintritt, derart ist, dass man notwendigerweise im Streifen auf der rechten Seite des Entflammungsgebietes operieren muss.

Der deutschen Patentschrift 1 254 137 liegt die Erkenntnis zugrunde, dass das Verdünnungsgas in der Reaktionszone vorzugsweise einen hohen Methangehalt und einen niedrigen Äthangehalt aufweisen soll. Aus diesem Grunde wird die Zuführung von Äthan als Komponente des Äthylen enthaltenden Gases drastisch beschränkt, während ein zusätzlicher Strom sehr reinen Methans zugeführt wird.

Es ist deutlich, dass die Zuführung zum System von extra inertem Material im allgemeinen den Nachteil hat, dass der Abblasestrom umfangreicher sein soll, so dass sich die Verluste an unumgewandeltem Ausgangsmaterial vergrössern. Dieser Effekt ist aber bei hoher Reinheit der Sauerstoff- und Äthylenströme von untergeordneter Bedeutung und kann gegebenenfalls durch einen günstigen Effekt ausgeglichen werden.

Aus dem obigen zeigt sich wohl deutlich, dass die Resultate der direkten Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff zu Äthylenoxyd von vielen Variablen abhängen. Dabei ist aber auch die Zusammensetzung des Silberkatalysators als ein Faktor grosser Bedeutung zu betrachten. Es hat sich gezeigt, dass mit den erfindungsgemässen Silberkatalysatoren unter übrigens gleichen Bedingungen günstigere Resultate als mit anderen bereits bekannten Silberkatalysatoren zu erzielen sind.

Gemäss der Erfindung setzen die Katalysatoren sich aus porösem Trägermaterial zusammen, auf dem sich das Silber in Form von diskreten, nahezu halbkugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 1 Mikron befindet, welche Teilchen gleichmässig über die Aussenfläche des Trägermaterials und die Innenflächen der Poren des Trägermaterials verteilt und fest angehaftet sind. Im allgemeinen liegt der Durchmesser der halbkugelförmigen Teilchen zwischen 0,05 und 1 Mikron.

Die Silberteilchen in den bekannten Katalysatoren sind unregelmässiger und grösser; der durchschnittliche Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 2 und 4 Mikron.

Die erfindungsgemässen Katalysatoren haben vorzugsweise einen Silbergehalt zwischen 2 und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 3 und 14 Gew.-% und besonders zwischen 4 und 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Die Silberteilchen haben vorzugsweise Durchmesser zwischen 0,1 und 1 Mikron, während der durchschnittliche Durchmesser zwischen 0,15 und 0,75 Mikron liegt. Besonders bevorzugt werden Silberteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,15 und 0,5 Mikron mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 0,3 Mikron.

Alle üllichen Träger eignen sich auch für die erfindungsgemässen Katalysatoren, aber besonders geeignet sind die Träger, die Sauerstoffverbindungen von Silicium und/oder Aluminium enthalten. Gute Resultate sind z.B. mit den hauptsächlich aus alpha-Aluminiumoxyd zusammengesetzten Materialien erzielt, die von der amerikanischen Firma Norton Company unter dem Namen "Alundum" auf den Markt gebracht werden.

Im allgemeinen sind im wesentlichen aus alpha-Aluminiumoxyd bestehende Träger besonders geeignet, wenn deren Porendurchmesser verhältnismässig wenig unter einander verschieden sind und

wenn sie weiter folgende Eigenschaften aufweisen:

- (1) Die spezifische Oberfläche liegt zwischen  $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise zwischen  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere zwischen  $0,15 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- (2) Die scheinbare Porosität liegt zwischen 42 und 56, vorzugsweise zwischen 46 und 52 Vol.-%.
- (3) Der durchschnittliche Porendurchmesser liegt zwischen 1 und 12 Mikron, vorzugsweise zwischen 1,5 und 10 Mikron, während ein bedeutender Prozentsatz, vorzugsweise mindestens 70%, der Poren Durchmesser zwischen 1,5 und 15 Mikron aufweisen.
- (4) Das spezifische Porenvolumen liegt zwischen 0,2 und 0,3, insbesondere zwischen 0,22 und 0,28 cc/g.

Es gibt natürlich viele Variablen bei der Durchführung der direkten Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd mit molekularem Sauerstoff. Lässt man das Zirkulationssystem ausser Betracht, und berücksichtigt man ausschliesslich dasjenige, das sich in einer einzigen Reaktionsröhre abspielt, dann hat man im wesentlichen mit folgenden Grössen zu tun:

- 1) der Zusammensetzung der Reaktorbeschickung,
- 2) der Durchsatzgeschwindigkeit ("gaseous hourly space velocity"),
- 3) der Temperatur,
- 4) dem Druck,
- 5) der Art des Katalysators,
- 6) der Packungsdichte des Katalysators,
- 7) der Länge und dem Durchmesser des mit Katalysator gefüllten Teils der Röhre.

In Veröffentlichungen wird selten auf alle Einzelheiten eingegangen, aber wenn die Ergebnisse verschiedener Versuche als vergleichbar dargestellt werden, darf angenommen werden, dass

keine, oder wenigstens nur vernachlässigbare Änderungen hinsichtlich der nicht erwähnten Bedingungen stattgefunden haben, und dass man also tatsächlich nur eine Bedingung, oder wenigstens nicht mehr als einige Bedingungen, in genau angegebener Weise variiert hat.

Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren, das sich als sehr geeignet zur Herstellung der Silberkatalysatoren gemäss der Erfindung erwiesen hat, und das auch wohl im allgemeinen geeignet ist, um Silberablagerungen auf Oberflächen von Festkörpern zu erhalten. Dies kann zum Beispiel von Nutzen sein, um halbleitendes Material mit einer Silberteilschicht zu bedecken oder um elektrische Mikrostromkreise zu erhalten.

Dieses Verfahren gemäss der Erfindung besteht darin, dass die zu behandelnden Oberflächen primär mit einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer Silbersalze von Carbonsäuren und eines oder mehrerer organischen Amine bedeckt werden, welche Lösung weiterhin gegebenenfalls auch Ammoniak enthalten kann, wonach durch Erhitzung die die Oberfläche bedeckende Lösung eingedampft wird und das Silbersalz (die Silbersalze) zu metallischem Silber reduziert wird bzw. werden.

Es darf angenommen werden, obwohl dies natürlich für das Verfahren als solches nicht wichtig ist, dass das Amin (die Amine) als Reduktionsmittel dient bzw. dienen. Silbercarboxylate, die sich besonders für das erfindungsgemässe Verfahren eignen, sind die Silbersalze von mono- und polybasischen Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren mit höchstens 16 Kohlenstoffatomen. Kohlen-säure ( $H_2CO_3$ ) ist in diesem Zusammenhang auch zu den Carbonsäuren zu rechnen. Besonders bevorzugt sind die Silbersalze von mono-, di- und tribasischen aliphatischen aromatischen Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren mit einem bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B.

Silbercarbonat, Silberformiat, Silberazetat, Silberpropionat, Silberoxalat, Silbermalonat, Silberphthalat, Silbersuccinat, Silberlactat, Silberzitrat und Silbertartrat. Am meisten bevorzugt sind Silbercarbonat, und Silberoxalat, insbesondere das letztgenannte Silbersalz.

Die Lösung hat mindestens ein organisches Amin zu enthalten. Ammoniak an sich kann zwar auch in Wasser lösliche Komplexe von in Wasser schlecht löslichen Silbersalzen, einschliesslich Silberoxalat, bilden, aber es eignet sich nicht zur Anwendung beim erfindungsgemässen Verfahren bei Abwesenheit eines organischen Amins. Dann entstehen grosse längliche Silberteilchen statt der kleinen annäherungsweise halbkugelförmigen Silberteilchen, die gemäss der Erfindung erforderlich sind. Beispiele von organischen Aminen, die lösliche Komplexe bilden und wahrscheinlich auch als Reduktionsmittel dienen können, sind die niedrigeren Alkyldiamine, insbesondere die mit 1-5 Kohlenstoffatomen, und Gemische von einem oder mehreren solcher niedrigeren Alkyldiamine mit einem oder mehreren niedrigeren Alkanolaminen, insbesondere die mit 1-5 Kohlenstoffatomen. Ein oder mehrere niedrigere Alkyldiamine und/oder ein oder mehrere niedrigere Alkanolamine können gegebenenfalls auch mit Ammoniak kombiniert werden.

Folgende vier Gruppen von komplexbildenden Mitteln werden bevorzugt:

- a) vizinale Alkyldiamine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Äthylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,2- und 2,3-Diaminobutan und 1,2-Diamino-2-methylpropan;
- b) Gemische von erstens vizinalen Alkanolaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Äthanolamin, 1-Amino-2-hydroxypropan, 2-Amino-1-hydroxypropan, 1-Amino-2-hydroxy-



2-Amino-1-hydroxy- und 2-Amino-3-hydroxybutan mit zweitens vizinalen Alkylendiaminen mit 2-4 Kohlenstoffatomen;

- c) Gemische von vizinalen Alkylendiaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Ammoniak; und
- d) Gemische von vizinalen Alkanolaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Ammoniak.

Diese bevorzugten komplexbildenden Mittel werden im allgemeinen vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Mol pro Mol Silber zugegeben.

Besonders bevorzugt als komplexbildende und reduzierende Mittel sind:

- a) Äthylendiamin;
- b) Äthylendiamin in Kombination mit Äthanolamin.
- c) Äthylendiamin kombiniert mit Ammoniak; und
- d) Äthanolamin kombiniert mit Ammoniak.

Am meisten bevorzugt wird Äthylendiamin kombiniert mit Äthanolamin.

Wird ausschliesslich Äthylendiamin verwendet, dann ist es vorteilhaft, 0,1-5,0, insbesondere 0,2-4,0 Mol des Äthylendiamins pro Mol Silber zuzugeben. Vorzugsweise verwendet man 0,3-3,0, insbesondere 0,5-3,0 Mol Äthylendiamin pro Mol Silber.

Wenn Äthylendiamin und Äthanolamin zusammen verwendet werden, ist es vorteilhaft, 0,1-3,0, insbesondere 0,1-2,0 Mol Äthylendiamin und 0,1-2,0 Mol Äthanolamin pro Mol Silber zuzugeben. Vorzugsweise verwendet man 0,5-2,5, insbesondere 0,5-1,5 Mol Äthylendiamin und 0,3-1,0 Mol Äthanolamin pro Mol Silber.

Die Kombination von Äthylendiamin und Äthanolamin wird besonders deshalb bevorzugt, weil Lösungen mit einem hohen Gehalt an Ammoniak gesundheitsschädlich sind.

Wenn Äthylendiamin oder Äthanolamin in Kombination mit Ammoniak verwendet wird, ist es im allgemeinen günstig, mindestens 2 Mol Ammoniak pro Mol Silber zuzufügen, vorzugsweise 2-10, insbesondere 2-4 Mol Ammoniak pro Mol Silber. Günstige Mengen an Äthylendiamin oder Äthanolamin liegen zwischen 0,1 und 2,0 Mol, insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Mol pro Mol Silber.

Es empfiehlt sich aus wirtschaftlichen Erwägungen, Wasser als Lösungsmittel zu verwenden. Eventuell können andere Materialien, wie z.B. Alkanole, Alkylpolyole oder Ketone mit höchstens 6 Kohlenstoffatomen, ebenfalls anwesend sein oder sogar auch an sich als Lösungsmittel verwendet werden, aber im allgemeinen bietet dies keinen einzigen Vorteil, so dass Wasser ohne Zugaben bevorzugt wird.

Die Silberkonzentration in der Lösung liegt vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und dem Maximum, das bei der betreffenden speziellen Kombination von Silbersalz und komplexbildender Verbindung bzw. komplexbildenden Verbindungen möglich ist. Es ist im allgemeinen sehr günstig, Lösungen zu verwenden, die 0,5 bis 45 Gew.-% Silber enthalten. Besonders bevorzugt werden Silberkonzentrationen zwischen 5 und 25 Gew.-%.

Das Bedecken der zu behandelnden Oberflächen mit den Silbersalzlösungen kann mit Hilfe von konventionellen Methoden erfolgen. Oberflächen auf der Aussenseite von Körpern können zum Beispiel durch Besprühen oder Untertauchen bedeckt werden. Wenn von Gegenständen mit einer komplizierten und/oder porösen Struktur, wie Katalysatorträger, auch die Innenflächen bedeckt werden sollen, kann man die Gegenstände in der Lösung tränken. Um auch die Oberflächen der feinsten Poren zu bedecken, ist bei diesem Tränken (oder Imprägnieren, wie man es auch nennen kann) dafür zu sorgen, dass die Lösung die Poren völlig ausfüllt.

Zu diesem Zweck kann von ein m Vakuum Gebrauch gemacht werden, das aufgehoben wird, sobald der Gegenstand völlig in der Lösung untergetaucht ist.

Im allgemeinen ist das Übermass der Lösung, die sich an der Aussenfläche haftet, von den Gegenständen zu entfernen. Dies kann zum Beispiel durch Dekantieren, Sieben oder Schütteln erreicht werden.

Es ist vorteilhaft, die Gegenstände, die auf der Aussen-seite befeuchtet und/oder imprägniert sind, auf eine Temperatur zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $375^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $125^{\circ}\text{C}$  und  $325^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $125^{\circ}\text{C}$  und  $275^{\circ}\text{C}$ , zu erhitzen. Die Erhitzungsdauer soll ausreichen, um die Zersetzung des Silbersalzes und die Ablagerung der Silberteilchen zu bewirken. Im allgemeinen ist eine Erhitzungsdauer zwischen 2 und 8 Stunden günstig. Bei niedrigen Temperaturen ist die Zersetzung des Silbersalzes ungenügend. Die Temperatur kann gegebenenfalls während der Erhitzungsdauer geändert werden. Man kann den noch nassen Gegenstand z.B. zunächst 6 Stunden lang bei einer niedrigen Temperatur erhitzen, z.B. zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $175^{\circ}\text{C}$ , und anschliessend 6 Stunden lang bei einer höheren Temperatur, z.B. zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $325^{\circ}\text{C}$ , insbesondere zwischen  $200^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$ . Die Lösung wird in der ersten Erhitzungsperiode eingetrocknet und die Silberablagerung bildet sich namentlich in der zweiten Erhitzungsperiode.

Es ist im allgemeinen sehr günstig, wenn es sich um die Herstellung eines Katalysators mit porösem Trägermaterial handelt, zunächst während eines Zeitabschnitts zwischen einer Viertelstunde und vier Stunden auf einer Temperatur zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$  und anschliessend während eines Zeitabschnitts zwischen 1 und 4 Stunden auf einer Temperatur zwischen  $175^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  an der Luft zu erhitzen.

BEISPIEL I (Herstellung und Eigenschaften der Katalysatoren)

Es wurden vier Trägermaterialien der Firma Norton Company verwendet, nämlich "Alundum", grades LA-956, LA-5556, LA-4118 und SA-101. Weiterhin wird zur Kennzeichnung eines Trägermaterials jeweils nur die "grade number" angegeben werden. Einige wichtige Eigenschaften der betreffenden Trägermaterialien (nach Angaben der Herstellerfirma) sind aus der Tabelle I ersichtlich.

TABELLE I

Trägermaterial	LA-956	LA-5556	LA-4118	SA-101
Spezifische Oberfläche (specific surface area), m <sup>2</sup> /g	0,17	0,24	0,35	0,06
Spezifisches Porenvolumen (specific pore volume), cc/g	0,19	0,25	0,31	0,17-0,24
Mittlerer Porendurchmesser (median pore diameter), Mikron	2,5	4,4	5,7	25
% Poren mit einem Durchmesser zwischen 1,5 und 15 Mikron	79	81	47	-
% Poren mit einem Durchmesser zwischen 2 und 40 Mikron	-	-	-	90
Scheinbare Porosität (apparent porosity), %	40-44	48-49	-	38-47
Gew.-% alpha-Aluminiumoxyd	99,3	99,3	93,5	90,4
Gew.-% Siliciumoxyd	0,4	0,4	5,3	8,5
Gew.-% von anderen Metalloxyden	0,3	0,3	1,2 (davon 0,27 Bariumoxyd)	1,1

Für die Bedeutung der verschiedenen Grössen und die üblichen Bestimmungsmethoden sei auf Handbücher über Katalyse hingewiesen, wie z.B. "Catalysis, Fundamental Principles", edited by Paul H. Emmett, Volumes I and II, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954, bzw. 1955.

Die Trägermaterialien der Firma Norton Corporation werden in Form verschiedenartiger Trägerkörper vertrieben. Bei unseren Versuchen sind ausschliesslich "5/16 inch rings", d.h. hohle Zylinder mit Höhe und ausserem Durchmesser beide gleich 8,0 mm (5/16 inch), während der innere Durchmesser (Durchmesser des Hohlraums) 3,0 mm ist, zur Anwendung gekommen. Die benötigte, aus solchen Ringen bestehende, Menge des Trägermaterials wurde mit der jeweils benutzten Silberlösung durch vollständiges Untertauchen imprägniert, wobei durch die Anwendung eines Vakuums eine möglichst vollständige Ausfüllung der Poren mit der Lösung bewirkt wurde. Das Übermass der Silberlösung liess man auströpfeln. Darauf wurde das imprägnierte Material in einem Ofen mittels eines Stroms von heisser Luft erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dadurch ausgetrieben und anschliessend trat eine Reduktionsreaktion auf, so dass am Ende nur Silber auf der Oberfläche des Trägers, sowie auf den inneren Oberflächen der Poren, zurückblieb.

Die spezifischen Bedingungen bei der Herstellung der verschiedenen Katalysatoren waren, wie aus der Tabelle II ersichtlich. Wo ein Temperaturbereich angegeben wird, handelt es sich um die Anfangs- und Endtemperaturen bei einer immer stärkeren Erhitzung.

Tabelle II

2155346

Katalysator	Trägermaterial	Silberlösung Nr.	Erhitzung nach Imprägnierung		Eigenschaften des fertigen Katalysators	
			Temperatur (°C)	Dauer (Stunden)	Silbergehalt, Gew.-%	Durchmesser der Silberpartikel, Mikron
<b>Erfindungsgemäss</b>						
A	LA-956	1	100-275	4	6,1	0,2-0,4
B	LA-5556	1	100-275	4	7,8	0,1-0,3
C	SA-101	1	100-275	4	7,2	0,2-0,5
D1	LA-5556	2	250	4	3,1	0,1-0,5
D2	LA-5556	3	250	4	3,0	0,1-0,5
D3	LA-5556	4	250	4	3,6	0,1-0,5
D4	LA-5556	2	100-275	4	3,6	0,1-0,5
D5	LA-5556	3	100-275	4	3,8	0,1-0,5
D6	LA-5556	4	100-275	4	3,8	0,1-0,5
D7	LA-5556	2	250	4	5,3	0,1-0,5
D8	LA-5556	3	250	4	5,3	0,1-0,5
D9	LA-5556	4	250	4	5,6	0,1-0,5
D10	LA-5556	2	100-275	4	5,5	0,1-0,5
D11	LA-5556	3	100-275	4	5,1	0,1-0,5
D12	LA-5556	4	100-275	4	5,4	0,1-0,5
D13	LA-5556	2	250	4	7,1	0,1-0,5
D14	LA-5556	3	250	4	6,9	0,1-0,5
D15	LA-5556	4	250	4	6,8	0,1-0,5
D16	LA-5556	2	100-275	4	7,7	0,1-0,5
D17	LA-5556	3	100-275	4	7,1	0,1-0,5
D18	LA-5556	4	100-275	4	6,6	0,1-0,5
E	LA-5556	5	125-250	4	7,8	0,2-0,4
F	LA-4118	5	125-250	4	10,9	0,2-0,4
G	LA-5556	6	{ I 125 II 275 }	{ 2 4 }	7,4	0,2-0,4
H	LA-5556	7	{ I 125 II 275 }	{ 2 4 }	10,6	0,3-0,6
I	LA-5556	8	{ I 125 II 275 }	{ 2 4 }	5,9	0,3-0,6
J	LA-5556	9	{ I 125 II 275 }	{ 2 4 }	7,9	0,2-0,6
K	LA-5556	10	{ I 125 II 275 }	{ 2 4 }	7,2	0,1-0,4
L	LA-5556	11	100-275	4	7,8	0,2-0,4
<b>Nicht erfindungsgemäss</b>						
X	SA-101	12	-	-	11,2	2-3
X'	SA-101	12	-	-	11,5	2-3
Y	SA-101	13	100-275	4	9,7	mindestens 1,0
Z	LA-956	13	100-275	4	9,5	mindestens 1,0

209824/0976

Die numerierten Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

1. (Silberoxalat, Ammoniak, Äthanolamin)

Ein frisch hergestelltes Präzipitat von Silberoxalat (aus Silbernitrat und Kaliumoxalat, beide vom Reinheitsgrad zur Verwendung bei analytischen Untersuchungen, in wässriger Lösung) wurde fünfmal mit entionisiertem Wasser ausgewaschen und sodann in einer etwa 30 Gew.-%igen wässrigen Ammoniaklösung gelöst, so dass eine 1,43 Mol.-%ige Lösung von  $[Ag(NH_3)_2]_2C_2O_4$  erhalten wurde. Dieser Lösung wurde zum Schluss 10 Vol.-% Äthanolamin (etwa 0,5 Mol Äthanolamin pro Mol Silber) zugesetzt.

2. (Silberoxalat, Ammoniak, Äthanolamin)

Herstellung ähnlich wie bei Lösung 1, aber Molverhältnis Silber : Äthanolamin = 1:1.

3. (Silberoxalat, Ammoniak, Äthanolamin)

Herstellung ähnlich wie bei Lösung 1, aber Molverhältnis Silber : Äthanolamin = 1 : 1,5.

4. (Silberoxalat, Ammoniak, Äthanolamin)

Herstellung ähnlich wie bei Lösung 1, aber Molverhältnis Silber : Äthanolamin = 1 : 2.

5. (Silberoxalat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

Reines Silberoxalat, hergestellt wie bei der Lösung 1, wurde gelöst in einer wässrigen Lösung von 4,2 Mol pro Liter Äthylendiamin (EN), so dass eine Lösung von 2,05 Mol pro Liter  $(Ag_2EN)C_2O_4$  erhalten wurde. Dieser Lösung wurde wie bei der Lösung 1 zum Schluss 10 Vol.-% Äthanolamin zugesetzt.

6. (Silbercarbonat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

Silbercarbonat wurde in einer wässrigen Lösung von Äthylendiamin gelöst, so dass eine Lösung, welche 4,5 Mol Silber pro Liter enthielt, wobei das Molverhältnis von Äthylendiamin zu Silber zwischen 1,2 und 1 lag, erhalten wurde. Es wurde zum Schluss

BAD ORIGINAL

209824/0976

0,4 Mol Äthanolamin pro Mol Silber zugesetzt. Die fertige Lösung enthielt 4,0 Mol Silber pro Liter.

7. (Silberlaktat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

8. (Silberacetat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

9. (Silberglyzinat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

10. (Silbercitrat, Äthylendiamin, Äthanolamin)

Die Herstellung der Lösungen 7-10 verlief ähnlich wie die Herstellung der Lösung 6; nur wurde das Silbersalz variiert.

11. (Silberoxalat, Ammoniak, Äthylendiamin)

Herstellung ähnlich wie bei Lösung 1, aber statt 10 Vol.-% Äthanolamin wurden jetzt 10 Gew.-% Äthylendiamin zugesetzt.

12. (Nicht erfindungsgemäss; nur Silbernitrat)

Silbernitrat wurde in Wasser gelöst, so dass eine 53 Gew.-%-ige Lösung erhalten wurde.

13. (Nicht erfindungsgemäss, nur Silberoxalat und Ammoniak)

Herstellung ähnlich wie bei der Lösung 1. Es wurde jedoch kein Äthanolamin zugesetzt. Die fertige Lösung enthielt pro Liter 2,24 Mol Silberoxalat und 5,0 Mol Ammoniak.

Die herkömmlichen Katalysatoren X und X' wurden nach der Imprägnierung mit der Silbernitratlösung bei 110°C getrocknet und sodann in der üblichen Weise einer Reduktionsbehandlung mittels eines Wasserstoffstroms von 220°C unterworfen.

Alle Katalysatoren wurden elektronenmikroskopisch untersucht. Figur 1 zeigt das Bild, welches bei einer inneren Porenoberfläche des Katalysators C erhalten wurde. Die Figuren 2, 3 und 4 beziehen sich auf die Katalysatoren E bzw. X bzw. Y.

BAD ORIGINAL

209824/0976



Bei den erfindungsgemässen Katalysatoren war das Silber in Form nahezu halbkugelförmiger Teilchen und in sehr regelmässiger Verteilung auf den Oberflächen abgesetzt. Die Silberpartikel waren, wie durch wiederholtes Fallenlassen und Schütteln festzustellen war, besonders fest angehaftet. Dahingegen zeigten die Katalysatoren X und X' grosse, ziemlich unregelmässige Silberpartikel mit mittleren Durchmessern von etwa 2 bis 3 Mikron. Die Haftung des Silbers war auch weniger gut wie bei den erfindungsgemässen Katalysatoren. Auch bei den Katalysatoren X und Y war die Silberabsetzung unregelmässig mit nicht so guter Haftung und mittlerem Partikeldurchmesser über 1 Mikron.

Bei einer regelmässigen Silberpartikelform und Durchmessern der Poren des Trägers innerhalb eines ziemlich engen Bereichs kann man oft die erfindungsgemässen Katalysatoren durch das Verhältnis des mittleren Porendurchmessers zum mittleren Silberpartikeldurchmesser in für die Praxis völlig genügender Weise charakterisieren. Für den Katalysator B beträgt dieses Verhältnis 17,6.

BEISPIEL II (Vergleich der Katalysatoren bei der Herstellung von Äthylenoxyd)

Alle Katalysatoren des Beispiels I wurden mit einer mit Bezug auf die industrielle Herstellung von Äthylenoxyd stark vereinfachten Apparatur getestet. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass Grossanlagen, welche auf eine grosse Produktionskapazität und geringe Materialverluste mit niedrigem Wärmehaufwand und langer Dauer des ununterbrochenen Betriebs abgestellt sind, zum Zweck der Ausführung von Vergleichsversuchen zu kostspielig sind, wobei man sowohl die Investitionen wie auch die Betriebskosten in Betracht zu ziehen hat. Deshalb wird man sich bei orientierenden Versuchen, wie auch aus der Patentliteratur klar hervorgeht, meistens mit einer vereinfachten

Apparatur begnügen. Insbesondere wird man von der Rezirkulierung, welche bei industriellen Grossanlagen, wo grösse Materialmengen durchgesetzt werden, zur Vermeidung von unerträglichen Verlusten an unumgesetztem Ausgangsmaterial unerlässlich ist, meistens Abstand nehmen. Bei Versuchen in kleinem Umfang sind Materialverluste erträglich, während die Kostspieligkeit komplizierter Apparaturen und die Schwierigkeit der Bedienung solcher Apparaturen eine sehr grosse Rolle spielen.

Im allgemeinen wird somit bei orientierenden Versuchen die direkte Oxydierung von Äthylen zu Äthylenoxyd mit molekularem Sauerstoff in einem einzigen Reaktionsrohr mit einmaligem Durchgang der Reaktionsteilnehmer ("once-through method") durchgeführt. Oft wird jedoch die Zusammensetzung des Gasgemisches derart gewählt, dass sie der Zusammensetzung bei einer Grossanlage mit Rezirkulation entspricht ("simulation"). Unter Umständen ist es aber zulässig, auch dies zu unterlassen. Natürlich sind unter verschiedenen Bedingungen, insbesondere bei verschiedenem Ausmass der bewussten Vereinfachung, ausgeführte Versuche nicht untereinander zu vergleichen. Man muss somit höchst vorsichtig sein mit Schlussfolgerungen aus Zahlenangaben, welche in unterschiedlichen Literaturstellen vorkommen.

Bei den Versuchen des vorliegenden Beispiels war eine besonders drastische Vereinfachung der Apparatur vorgenommen worden. Es handelte sich doch bloss darum, die Wirkung von einer Anzahl von Katalysatoren, mit einschliesslich einiger nicht-erfindungsgemässen Katalysatoren, zu vergleichen. Dafür war nur Gleichheit der gewählten Bedingungen erforderlich. Die Bedingungen brachten nicht besonders realistisch zu sein.

Man liess die Reaktion bei einmaligem Durchgang der Reaktionsteilnehmer in einem einzigen Rohr verlaufen, wobei man ein Gemisch einleitete, welches sich ganz einfach aus Äthylen und Luft mit einer geringen Menge eines üblichen chlorhaltigen Moderators ("Aroclor") zusammensetzte. Dabei war das Rohr so viel kleineren Umfangs als bei den üblichen industriellen Grossanlagen, dass man die "5/16 inch rings" der Katalysatoren zu "30-40 mesh particles", d.h. also zu Teilchen von 10-14 DIN (nach deutschem Standardsiebmass), zerkleinern musste. Das Rohr hatte einen inneren Durchmesser von etwa 0,5 cm (0,20 inch) und eine Länge von etwa 12,5 cm (5 inches). Die Katalysatormenge im Rohr war jeweils 3,5 g. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt:

Druck, atm.abs.	15
Durchsatzgeschwindigkeit, h <sup>-1</sup>	2360
Äthylengehalt des zugeführten Gases, Mol.-%	30
Verhältnis von Äthylen zu Sauerstoff im zugeführten Gas	3,75 : 1
Chlorgehalt (wegen der Anwesenheit des Aroclors) im zugeführten Gas, Gewichtsteile pro Million Gewichtsteile	2

Bei der Beurteilung der Brauchbarkeit von Katalysatoren ist die Selektivität der Bildung vom erwünschten Äthylenoxyd aus umgesetztem Äthylen oder Sauerstoff, weiterhin mit  $s(\text{Et})$  bzw.  $s(\text{O}_2)$  anzudeuten, wohl am wichtigsten. Zwar ist auch der Umsetzungsprozentsatz pro Durchgang, weiterhin mit  $c(\text{Et})$  bzw.  $c(\text{O}_2)$  anzudeuten, nicht unwichtig, aber die Selektivitätsprozentsätze sind von einer mehr primären Bedeutung, weil unumgesetzte Ausgangsmaterialien in der Praxis zum grössten Teil zur Reaktionszone zurückgeleitet werden und somit doch noch zur Bildung des

BAD ORIGINAL

erwünschten Produkts beitragen können, (sei es denn auch, dass einzelne Moleküle mehrmals die Reaktionszone passieren müssen, bevor sie umgewandelt werden), während in unerwünschter Weise umgesetzte Ausgangsmaterialien einfach verloren sind.

Natürlich hängen  $s(\text{Et})$  und  $s(\text{O}_2)$ , sowie auch  $c(\text{Et})$  und  $c(\text{O}_2)$ , bei einem gegebenen Verhältnis von Äthylen zu Sauerstoff im zugeführten Gas zusammen, so dass Angabe der Selektivitäts- und Umsetzungsprozentsätze entweder nur mit Bezug auf Äthylen oder aber nur mit Bezug auf Sauerstoff genügend ist. In diesem Beispiel werden  $c(\text{O}_2)$  und  $s(\text{O}_2)$  gewählt werden.

Die Umsetzung ("conversion") ist mitbestimmend für die Produktionskapazität. Weil praktisch alles gebildete Äthylenoxyd durch Auswaschen mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu gewinnen ist, kann man die pro Stunde produzierte Äthylenoxydmenge ermitteln, indem man die pro Stunde in die Reaktionszone eingeleitete Äthylenmenge mit

$$\frac{c(\text{Et})}{100} \cdot \frac{s(\text{Et})}{100}$$

oder aber die pro Stunde in die Reaktionszone eingeleitete Sauerstoffmenge mit

$$\frac{c(\text{O}_2)}{100} \cdot \frac{s(\text{O}_2)}{100}$$

multipliziert. Es sei jedoch in diesem Zusammenhang bemerkt, dass bei der Aufarbeitung der beim Auswaschen erhaltenen sehr verdünnten Äthylenoxydlösung, welche auch andere Bestandteile aus dem Reaktionsgemisch, wie z.B. Kohlendioxyd, enthält, Verluste an Äthylenoxyd unvermeidlich sind. Die tatsächliche Produktionskapazität ist somit geringer als die, welche man nach den Formeln berechnet. Man kann jedoch sagen, dass die Produkte  $c(\text{Et}) \cdot s(\text{Et})$  bzw.  $c(\text{O}_2) \cdot s(\text{O}_2)$  in erster Linie den Umfang einer Anlage zur jährlichen Produktion von einer gegebenen Anzahl von Tonnen Äthylenoxyd bestimmen. Dabei kann es unter Umständen vorteilhaft

sein, sich mit einer verhältnismässig niedrigen Umsetzungsprozentsatz zu begnügen, wenn dadurch z.B. die Selektivität günstiger, d.h. also die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten geringer, wird, oder z.B. die Reaktionstemperatur niedriger gewählt werden kann, weil dies eine Beschränkung des Wärmeaufwands ermöglicht, was bei industriellen Grossanlagen immer von grösster Bedeutung ist.

Bei den Versuchen dieses Beispiels ist aus diesem Grund die Umsetzung als unabhängige Variable gewählt worden, während die Reaktionstemperatur  $T$  und die Selektivität abhängige Variablen sind. Es wurde ein Standardumsetzungsprozentsatz angenommen, nämlich  $c(O_2) = 40$ , und dann wurden die zugehörigen  $T$  und  $s(O_2)$  bestimmt. (Die praktische Ausführung der Versuche war natürlich derart, dass  $T$  gesteigert wurde bis  $c(O_2)$  den Standardwert 40 erreichte.)  $T$  ist als ein Kriterium für die Katalysatoraktivität anzusehen (je niedriger die Temperatur, umso höher die Aktivität), während  $s(O_2)$  ein Kriterium für die Effektivität der Katalysatorwirkung darstellt.

Die Versuchsergebnisse mit den verschiedenen Katalysatoren sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

- 28 -

Katalysator	T (°C)	s(O <sub>2</sub> ) (%)
<u>Erfindungsgemäss</u>		
A	218	76
B	215	77
C	239	72
D1	222	76
D2	222	75
D3	225	75
D4	225	75
D5	220	76
D6	220	76
D7	213	77
D8	218	77
D9	216	76
D10	216	76
D11	216	77
D12	212	77
D13	213	78
D14	215	77
D15	218	77
D16	217	78
D17	211	77
D18	213	76
E	205	77
F	194	77,5
G	208	77
H	224	71
I	227	75
J	210	74
K	220	75
L	205	76
<u>Nicht-erfindungsgemäss</u>		
X	258	69
X'	262	69,5
Y	251	71
Z	244	72

BEISPIEL III (Test von zwei Katalysatoren in einem Reaktionsrohr von üblicher Grösse)

Mit dem erfindungsgemässen Katalysator B sowie mit dem nicht-erfindungsgemässen Katalysator X des Beispiels I wurden Versuche der gleichen Art wie im Beispiel II angestellt, jedoch unter Verwendung eines Reaktionsrohrs von solchen Abmessungen, wie in industriellen Grossanlagen üblich sind, nämlich mit einem Durchmesser von etwa 4,4 cm (1,75 inches) und einer Länge von etwa 10,1 m (35 feet). Die "5/16 inch rings" konnten somit als solche verwendet werden.

In industriellen Grossanlagen wird eine grosse Anzahl von solchen Rohren parallel geschaltet und von einem Mantel umgeben, durch welchen man eine Kühlflüssigkeit zirkulieren lässt. Die Anlage kann mehrere solcher Aggregate umfassen, welche man gleichzeitig und bzw. oder abwechselnd verwenden kann.

Beim Versuch des vorliegenden Beispiels gab es nur ein einziges Rohr, welches jedoch wohl von einem Kühlmantel umgeben war. Es wurde nicht die eigentliche Reaktionstemperatur gemessen, sondern die höchste Temperatur, welche die Kühlflüssigkeit im Mantel erreichte. Es ist natürlich leichter, diese Temperatur zu bestimmen und sie hängt genügend eng mit der Reaktionstemperatur zusammen. Als Standardwert für  $c(O_2)$  wurde nicht, wie im Beispiel II, 40, sondern 52 angenommen.

Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt:

Druck, atm.abs.	16
Durchsatzgeschwindigkeit, $h^{-1}$	3300
Äthylengehalt des zugeführten Gases, Mol.-%	30
Verhältnis von Äthylen zu Sauerstoff im zugeführten Gas	3,5 : 1
Chlorgehalt (vom zugesetzten Aroclor) Gewichtsteile pro Million Gewichtsteile	8

Die Versuche ergaben die folgenden Resultate:

	<u>T (°C)</u>	<u>s(O<sub>2</sub>) (%)</u>
Katalysator B	239	72,9
Katalysator X	270	65,7

PATENTANSPRÜCHE

1. Silberkatalysatoren welche sich aus einem porösen Trägermaterial und über die Aussenfläche des Trägermaterials und die Innenflächen der Poren des Trägermaterials verteiltem Silber zusammensetzen, dadurch gekennzeichnet, dass das Silber anwesend ist in Form von diskreten, nahezu halbkugelförmigen Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 1 Mikron, welche gleichmässig über die Aussenfläche des Trägermaterials und die Innenflächen der Poren des Trägermaterials verteilt und fest angehaftet sind.
2. Silberkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der halbkugelförmigen Teilchen zwischen 0,05 und 1 Mikron liegt.
3. Silberkatalysatoren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der halbkugelförmigen Teilchen zwischen 0,1 und 1 Mikron liegt, während der durchschnittliche Durchmesser zwischen 0,15 und 0,75 Mikron liegt.
4. Silberkatalysatoren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der halbkugelförmigen Teilchen zwischen 0,15 und 0,5 Mikron liegt mit einem durchschnittlichen Durchmesser von ungefähr 0,3 Mikron.
5. Silberkatalysatoren nach den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass der Silbergehalt zwischen 2 und 15 Gew.-%, insbesondere zwischen 3 und 14 Gew.-% und besonders zwischen 4 und 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, liegt.
6. Silberkatalysatoren nach den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Trägermaterial Sauerstoffverbindungen von Silicium und/oder Aluminium enthält.

BAD ORIGINAL

JAN 1970

209824/0976



7. Silberkatalysatoren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial im wesentlichen aus alpha-Aluminiumoxyd besteht, während die Porendurchmesser verhältnismässig wenig unter einander verschieden sind und das Trägermaterial weiterhin die folgenden Eigenschaften aufweist:

- (1) die spezifische Oberfläche liegt zwischen  $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise zwischen  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere zwischen  $0,15 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- (2) die scheinbare Porosität liegt zwischen 42 und 56, vorzugsweise zwischen 46 und 52 Vol.-%;
- (3) der durchschnittliche Porendurchmesser liegt zwischen 1 und 12 Mikron, vorzugsweise zwischen 1,5 und 10 Mikron, während ein bedeutender Prozentsatz, vorzugsweise mindestens 70%, der Porendurchmesser zwischen 1,5 und 15 Mikron aufweisen;
- (4) das spezifische Porenvolumen liegt zwischen 0,2 und 0,3, insbesondere zwischen 0,22 und 0,28 cc/g.

8. Verfahren zur Herstellung von Silberablagerungen auf Oberflächen von Festkörpern, insbesondere geeignet zur Herstellung von Silberkatalysatoren nach den Ansprüchen 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass die zu behandelnden Oberflächen primär mit einer wässrigen Lösung eines oder mehrerer Silbersalze von Carbonsäuren und eines oder mehrerer organischen Amine bedeckt werden, welche Lösung weiterhin gegebenenfalls auch Ammoniak enthalten kann, wonach durch Erhitzung die die Oberfläche bedeckende Lösung eingedampft wird und das Silbersalz (die Silbersalze) zu metallischem Silber reduziert wird bzw. werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein oder mehrere Silbersalze von mono- und/oder polybasischen Carbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren mit höchstens 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere Silbersalze von mono-, di- und tribasischen aliphatischen aromatischen Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren mit einem bis 8 Kohlenstoffatomen verwendet.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Silbercarbonat verwendet.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Silberoxalat verwendet.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 8-11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ein komplexbildendes Mittel aus einer der folgenden vier Gruppen enthält:
- a) vizinale Alkyldiamine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Äthylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,2- und 2,3-Diaminobutan und 1,2-Diamino-2-methylpropan;
  - b) Gemische von erstens vizinalen Alkanolaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Äthanolamin, 1-Amino-2-hydroxypropan, 2-Amino-1-hydroxypropan, 1-Amino-2-hydroxy-, 2-Amino-1-hydroxy- und 2-Amino-3-hydroxybutan mit zweitens vizinalen Alkyldiaminen mit 2-4 Kohlenstoffatomen;
  - c) Gemische von vizinalen Alkyldiaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Ammoniak; und
  - d) Gemische von vizinalen Alkanolaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen mit Ammoniak.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das komplexbildende Mittel in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Mol pro Mol Silber zugegen ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet dass ausschliesslich Äthylendiamin und zwar in einer Menge von 0,1-5,0, insbesondere 0,2-4,0 Mol pro Mol Silber verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass 0,3-3,0, insbesondere 0,5-3,0, Mol Äthylendiamin pro Mol Silber verwendet wird.

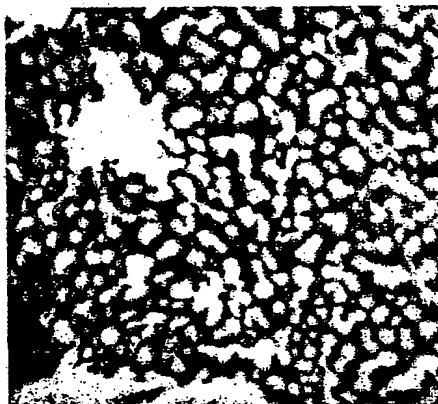
16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Äthylendiamin und Äthanolamin zusammen verwendet werden, wobei 0,1-3,0, insbesondere 0,1-2,0 Mol Äthylendiamin und 0,1-2,0 Mol Äthanolamin pro Mol Silber zugegen sind.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass 0,5-2,5, insbesondere 0,5-1,5, Mol Äthylendiamin und 0,3-1,0 Mol Äthanolamin pro Mol Silber zugegen sind.
18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Äthylendiamin und/oder Äthanolamin in Kombination mit Ammoniak verwendet wird, wobei mindestens 2 Mol, vorzugsweise 2-10, insbesondere 2-4 Mol, Ammoniak pro Mol Silber zugegen sind.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass Äthylendiamin und/oder Äthanolamin in Mengen zwischen 0,1 und 2,0 Mol, insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Mol, pro Mol Silber zugegen sind.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 8-19, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberkonzentration in der Lösung zwischen 0,1 Gew.-% und dem Maximum, das bei der betreffenden speziellen Kombination von Silbersalz und komplexbildender Verbindung bzw. komplexbildenden Verbindungen möglich ist, liegt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung 0,5 bis 45 Gew.-% Silber, insbesondere zwischen 5 und 25 Gew.-% Silber enthält.
22. Verfahren nach den Ansprüchen 8-21, dadurch gekennzeichnet, dass man Gegenstände, die auf der Aussenseite befeuchtet und/oder imprägniert sind, auf eine Temperatur zwischen 100°C und 375°C, vorzugsweise zwischen 125°C und 325°C, insbesondere zwischen 125°C und 275°C, erhitzt.

BAD ORIGINAL

209824/0976

26. Verfahren zur Herstellung von Äthylenoxyd durch direkte Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff unter Verwendung eines Silberkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man Silberkatalysatoren nach den Ansprüchen 1-7, vorzugsweise hergestellt nach den Ansprüchen 8-25, verwendet.

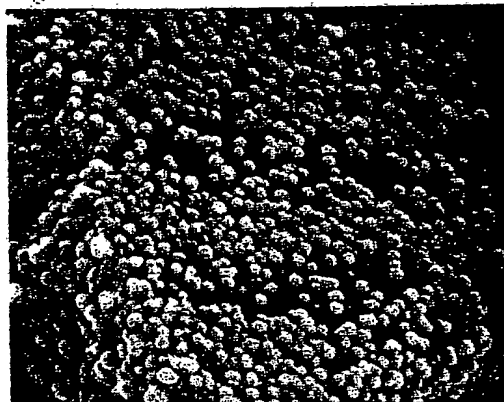
-35-



x 10,000

10,000 Å

FIG. 1



x 10,000

10,000 Å

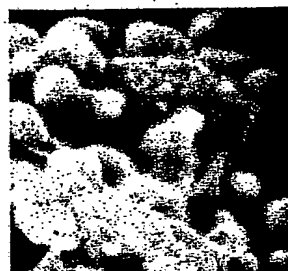
FIG. 2



x 10,000

10,000 Å

FIG. 3



x 10,000

10,000 Å

FIG. 4